

УДК 669.168

УТИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ ОТХОДОВ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА БАЗЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СВС-ПРОЦЕССА*

Манашев И.Р.¹, к.т.н., заместитель директора по развитию производства
композиционных материалов (mir@ntpf-etalon.ru)

Гаврилова Т.О.¹, заместитель генерального директора

Шатохин И.М.¹, д.т.н., генеральный директор

Зиатдинов М.Х.², д.т.н., старший научный сотрудник

Леонтьев Л.И.^{3,4,5}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник

¹ ООО "НТПФ "Эталон"

(455030, Россия, Челябинская обл., Магнитогорск, Западное шоссе, 15)

² Национальный исследовательский Томский государственный университет

(634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 36)

³ Институт металлургии УрО РАН

(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

⁴ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

⁵ Президиум РАН

(119071, Россия, Москва, Ленинский пр., 14)

Аннотация. Выполнен обзор способов переработки дисперсных отходов ферросплавного производства. Рассмотрена проблема образования и накопления на ферросплавных заводах циклонной пыли (продукта улавливания от дробления и фракционирования – ПУД), образующейся при измельчении ферросплавов. Показаны недостатки известных методов по утилизации такой пыли. Исследована возможность получения товарных азотированных лигатур из ПУД и некондиционной мелочи ферросплавов с использованием технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). На базе предложенного металлургического СВС метода разработана технология и показана возможность крупнотоннажного производства азотированных сплавов ферросилиция, феррованадия, феррохрома и других композиционных материалов, востребованных на рынке. Синтезированные СВС материалы превосходят по качеству азотированные ферросплавы, получаемые обычным печным методом, в частности имеют меньшее содержание кислорода, водорода и других примесей. Они отличаются лучшими физико-механическими свойствами: плотностью, пористостью, прочностью и др. На основе метода металлургического СВС в Магнитогорске на производственной базе научно-технической производственной фирмы «Эталон» создано производство азотированных ферросплавов и композиционных лигатур с возможностью переработки до 5000 т в год циклонной пыли ферросилиция и других сплавов. Разработан новый подход к практической реализации СВС метода и показана возможность использования продуктов синтеза в металлургии. Основное применение получаемых продуктов – использование в качестве легирующих добавок при выплавке сталей и сплавов широкой номенклатуры: трансформаторной, рельсовой, нержавеющей, высокопрочной конструкционной и др. Другим востребованным потребителем композиционных металлургических СВС материалов является огнеупорное производство. Модифицирование традиционных огнеупоров, используемых при выплавке чугуна, стали и цветных металлов новыми композиционными СВС материалами на основе нитридов, боридов, карбидов и других тугоплавких соединений способно значительно повысить срок службы и сократить затраты на огнеупоры.

Ключевые слова: утилизация дисперсных отходов, циклонная пыль ферросилиция, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, низкоуглеродистый феррохром, продукт улавливания от дробления (ПУД), феррованадий, металлургический СВС, азотированные ферросплавы, композиционные легирующие материалы.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-591-599

ВВЕДЕНИЕ

Производство ферросплавов и других раскисляющих и легирующих материалов для сталеплавильного производства сопровождается образованием большого количества различных твердых отходов, большей

частью порошкообразных. Значительная часть этих отходов представляет собой дисперсные материалы, в которых содержится большое количество целевых продуктов, таких как раскислители, лигатуры, а иногда и чистые металлы [1]. Наибольшее количество порошкообразных отходов, включающих ферросплавы и другие металлические компоненты, образуется при дроблении и фракционировании различных сырьевых материалов. Главным образом это касается фер-

* Авторский коллектив благодарит д-ра техн. наук, профессора МГТУ им. Г.И. Носова Бигеева В.А. за помощь в проведении работы и подготовке публикации.

росплавных заводов. Здесь при разделке слитков (их измельчении и классификации) накапливается мелкая фракция материала, которая не находит потребителя. Ферросплавная мелочь обычно переплавляется путем добавления ее в печь во время основной плавки. Однако при таком способе утилизации порошкообразных отходов большая часть ферросплавов, как показывает практика, сгорает или теряется со шлаком. Кроме того, много порошковых ферросплавов и раскислителей накапливается в системах пылеулавливания в виде циклонной пыли во время их переработки. Причем наибольшее количество этой пыли образуется во время дробления, классификации и других операций с такими ферросплавами, как ферросилиций, ферросиликохром, высокоуглеродистый феррохром и др. Одной из наиболее острых проблем является переработка мелких фракций, образующихся и накапливающихся в больших объемах при производстве железокремнистых ферросплавов. Так при измельчении ферросилиция марок ФС75 и ФС65 образуется около 20 % отсеков фракции 0 – 5 мм и около 1 % циклонной пыли (ПУД) микронного размера. Циклонная пыль ферросилиция скапливается на заводах в больших объемах, так как существующие методы ее переработки не обеспечивают требуемых результатов ввиду низкого извлечения кремния и большого расхода энергоресурсов. В частности, это относится к таким способам, как переплав окомкованного материала в индукционных печах, добавление брикетов или продуктов экструзии в печь при выплавке, подсыпка в изложницы, вдувание в печь под уровень расплава [2, 3].

Принципиально другим способом утилизации ПУД и других отходов ферросплавного производства является предложенный авторами так называемый металлургический СВС-процесс [4]. Новый процесс основан на использовании в качестве основного сырья различных металлургических сплавов, включая пылевидные отходы производства ферросплавов. При минимальном расходе электроэнергии металлургический СВС-процесс позволяет получать высококачественные композиционные материалы на основе неорганических соединений со связкой из железа и/или сплава на его основе для применения в сталеплавильном и доменном производстве.

Традиционный СВС-процесс протекает за счет тепла реакций прямого синтеза [5, 6]. В металлургическом его варианте основными реагентами исходной экзотермической шихты являются ферросплавы, а процесс реализуется за счет обменных экзотермических реакций. Они близки к металлургическим реакциям [1]. Основное сырье металлургического СВС-процесса – сплавы железа являются неорганическими соединениями: силицидами (FeSi , FeSi_2 , MnSi_2), интерметаллидами (VFe , TiFe , $\text{Nb}_{19}\text{Fe}_{21}$), бориды (FeB , FeB_n) и др., а также твердыми растворами $\text{Cr}(\text{Fe})$ и различными их сочетаниями [7]. При реализации СВС-процесса с их участием образуется композиционный материал на основе неорганических соединений (карбидов, боридов, нитридов, и пр.) со связкой из железа и/или сплава на его основе. По агрегатному состоянию исходных компонентов металлургический СВС-процесс, также как и классический, может быть газовыделяющим, газопоглощающим и безгазовым (табл. 1). Различия режимов горения для них продемонстрированы на рис. 1. В данной работе представлены результаты исследований газопоглощающего металлургического СВС при получении азотированных ферросплавов и композиционных лигатур с использованием в качестве шихтовых материалов циклонной пыли и отсеков ферросилиция, феррохрома, феррованадия и других сплавов.

СВ-СИНТЕЗ АЗОТИРОВАННОГО ФЕРРОСИЛИЦИЯ

В 70-х годах XX в. на рынке появился новый огнеупорный материал – азотированный ферросилиций ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Fe}$) [8]. Для его производства использовали порошок ферросилиция, который азотировали в высокотемпературной электропечи. Основной составляющей продукта был нитрид кремния (Si_3N_4), концентрация которого находилась в пределах 65 – 80 %. До этого нитрид кремния использовался для производства высокотемпературной керамики. Новая композиция была разработана для применения в качестве упрочняющей добавки в неформованных огнеупорах [9]. Затем она стала использоваться сталеплавильщиками в качестве легирующей добавки. Успешному применению новой продукции способствовала высокая

Таблица 1

Примеры различных режимов СВС

Table 1. Examples of different SHS modes

Тип СВС	Газовыделяющий	Газопоглощающий	Безгазовый
Классический (синтез из элементов)	$\text{Mo} + \text{S} \rightarrow \text{MoS}_2$	$\text{Al} + \text{N}_2 \rightarrow \text{AlN}$	$\text{Zr} + \text{B} \rightarrow \text{ZrB}_2$
Металлургический (синтез из сплавов)	$\text{CrN} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiN} + \text{Cr}$	$\text{FeTi} + \text{N}_2 \rightarrow \text{TiN} + \text{Fe}$	$\text{FeB} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{Fe}$

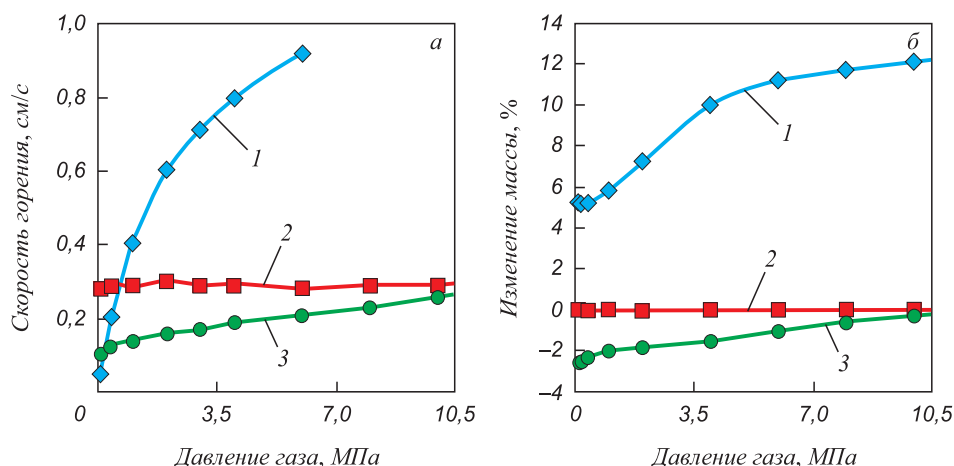


Рис. 1. Влияние давления на скорость горения (а) и изменение массы образцов (б):
1 – (Fe – B) + Ti (Ar); 2 – (Fe – Ti) + N₂; 3 – CrN + Ti (Ar)

Fig. 1. Influence of pressure on the combustion rate (a) and changes in mass of the samples (b):
1 – (Fe – B) + Ti (Ar); 2 – (Fe – Ti) + N₂; 3 – CrN + Ti (Ar)

концентрация азота (не менее 25 %), что позволило значительно снизить расход легирующего материала [10].

При получении нитридов температура синтеза меньше расчетной из-за неполноты превращения в процессе горения. Практическая температура синтеза, измеренная термопарным способом, ниже из-за оплавления компонентов шихты и ухудшения проницаемости или вследствие низкой температуры разложения нитрида. Эти явления также наблюдаются при азотировании металлического кремния [11, 12]. Теоретическая температура горения технического кремния в азоте выше, чем ферросилиция, вследствие наличия в нем железа. Причиной меньшей экзотермичности является и то, что железо и кремний находятся в FeSi-сплаве в виде термически устойчивых силицидов (FeSi, FeSi₂, Fe₂Si и др.). Однако рассчитанная температура горения даже для сплавов с высоким содержанием железа оказалась довольно высокой (табл. 2). Следовательно, имеются высокие шансы для успешной реализации СВ-синтеза в системе FeSi-сплав – азот.

Таблица 2

Расчетная (адиабатическая) температура горения FeSi-сплавов в азоте

Table 2. Calculated (adiabatic) combustion temperature of FeSi-alloys in nitrogen

Марка ферросилиция	Концентрация нитрида кремния в продукте, %	$T_{ад}$, °C
ФС 45	57,7	3080
ФС 65	75,6	3790
ФС 75	83,3	3930
ФС 90	93,7	4000

Для азотирования в режиме горения использовали циклонную пыль ферросилиция марок ПУД-45 (48,25 % Si), ПУД-65 (68,1 % Si), ПУД-75 (79,4 % Si), ПУД-90 (89,9 % Si) по ТУ 14-142-15-2004. Продукт улавливания от дробления и фракционирования (ПУД) ферросилиция представляет собой дисперсные фракции порошка ферросилиция, образующиеся при его измельчении и классификации и накапливающиеся в системах пылеулавливания [2]. Закономерности горения FeSi-сплавов в среде азота оказались во многом схожими с процессом горения металлического кремния. Температура плавления сплавов системы железо – кремний ниже, чем температура плавления кремния. В сплавах, содержащих 40 – 80 % Si, жидкая фаза образуется уже при температуре более 1210 °C [13]. В связи с этим процессы, связанные с плавлением исходного материала при горении ферросилиция в азоте, проявляются более ярко.

На рис. 2 представлена зависимость влияния концентрации Si в FeSi на скорость горения. Данные получены в лабораторных условиях при использовании исходных порошков дисперсностью 0 – 80 мкм. При снижении содержания железа в исходном FeSi-сплаве повышается интенсивность его взаимодействия с реагирующим газом, что проявляется в росте скорости (и температуры) горения. Также наблюдается увеличение содержания азота в продуктах горения.

Рентгенофазовый анализ спеков азотированных FeSi-сплавов показал, что во всех исследованных образцах основной фазой является нитрид кремния β-модификации, α-Si₃N₄ практически не обнаруживается. В то время, как при азотировании таких сплавов в электропечах образуется смесь этих фаз [14]. Связано это с тем, что α-нитрид устойчив лишь до ~1400 °C и при повышении температуры необратимо превращается в β-Si₃N₄ [15, 16]. Температура горения FeSi

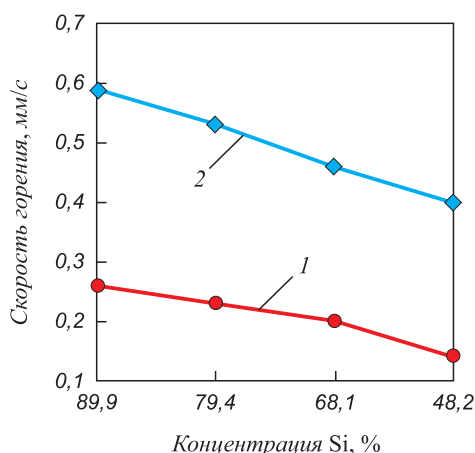


Рис. 2. Влияние концентрации кремния в ПУД ферросилиция на скорость горения:

1 – $P_N = 30$ атмГ; 2 – $P_N = 120$ атмГ

Fig. 2. Influence of silicon concentration in ferrosilicon cyclone dust on the combustion rate:

1 – $P_N = 30$ ATMG; 2 – $P_N = 120$ ATMG

в азоте более 1750°C , поэтому $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ не образуется. На фазовый состав азотированного ферросилиция наибольшее влияние оказывает степень превращения кремния в нитрид. При наибольшей степени превращения конечный продукт является двухфазным: $\text{Fe} - \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Кремний, не вступивший в реакцию, проявляется в виде силицидов железа. Объемная доля Si_3N_4 при этом превышает 90 %. Связано это с большой разницей в плотностях Fe и Si_3N_4 , а также высоким содержанием кремния в исходном сплаве. Исследования с помощью растрового электронного микроскопа показали, что в азотированном в режиме горения ферросилиция железо равномерно распределено по объему в виде отдельных конгломератов размером до $\sim 0,2$ мм. Образование таких железистых включений происходит вследствие слияния расплава железа и его силицидов, выделяющихся при образовании Si_3N_4 в процессе горения. Такие Fe-содержащие образования равномерно распределены по объему продуктов горения.

Таким образом проведенные исследования показали, что с помощью металлургического варианта СВ-синтеза можно получить композиционный материал на основе Si_3N_4 с использованием в качестве сырья циклонной пыли ферросилиция. Основу синтезированного материала составляет высокотемпературная модификация $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Такая форма нитрида кремния перспективна для применения в качестве упрочняющей добавки в неформованных огнеупорах, используемых в доменном и сталеплавильном производстве, а также в качестве легирующей добавки при выплавке азотсодержащих сталей. С практической точки зрения оптимальным является использование высокопроцентных марок ферросилиция для производства огнеупорной продукции, а для выплавки стали – чистые по примесям сплавы марок ФС45 и ФС65 [17 – 18].

СВ-СИНТЕЗ АЗОТИРОВАННОГО ФЕРРОВАНАДИЯ

Для азотирования использовались отсеvy промышленных сплавов марок ФВд40 (41,6 % V), ФВд50 (52,4 % V), ФВд60 (59,2 % V) и FeV80 (78,8 % V) по ГОСТ 27130-94. Также использовались модельные сплавы, которые изготавливались сплавлением в вакуумной печи порошков электролитического ванадия марки ВЭЛ-1 (99,8 % V) по ТУ 48-05-33-71 и особо чистого карбонильного железа марки ОСЧ 13-2 (99,98 % Fe) по ТУ 6-09-05808009-262-92. Были получены композиции с расчетным содержанием ванадия 80, 70, 60, 55, 48 и 40 %. По результатам рентгенофазового анализа все сплавы были однофазными: FeV с 60 – 80 % V представлял собой твердый раствор на основе α -ванадия, FeV с 35 – 55 % V – гамма-интерметаллид.

Скорости горения модельных и стандартных FeV-сплавов оказались близкими (рис. 3). Установлено, что феррованадий возможно проазотировать в режиме горения при концентрации в нем ванадия не менее 40 %. При переходе от исходного сплава с ~ 55 % V к сплаву ~ 60 % V скорость горения скачкообразно снижается, затем вновь увеличивается. Рентгенофазовый и металлографический анализ спеков с остановленным закалкой фронтом горения показал, что при азотировании гамма-FeV процесс активируется ввиду превращения интерметаллида в твердый раствор по достижении температуры фазового перехода ($\sim 1200^\circ\text{C}$). За счет данной активации скорость горения сплавов с 40 – 55 % V увеличивается (рис. 3). Подтверждением

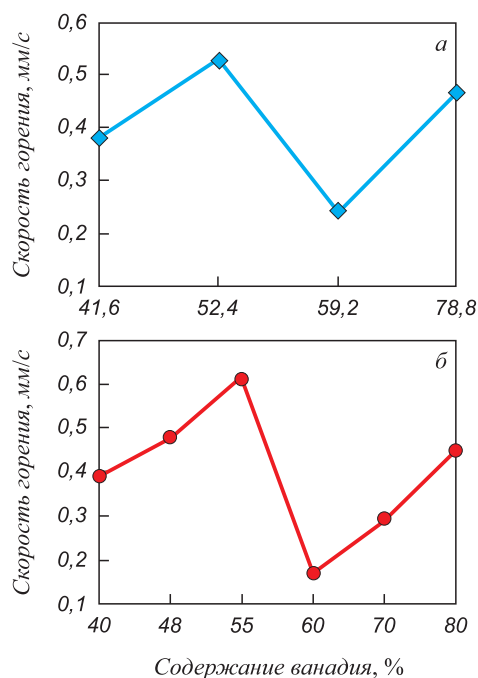


Рис. 3. Влияние концентрации ванадия на скорость горения стандартных (а) и модельных (б) FeV-сплавов

Fig. 3. Influence of vanadium concentration on the combustion rate of standard (a) and modeled (b) FeV alloys

этому являются также результаты послойного рентгенофазового анализа зоны горения закаленных спеков. Исходный сплав является интерметаллидной σ -фазой. В зоне, непосредственно прилегающей к фронту синтеза, обнаруживается слой частиц альфа-твердого раствора. В следующих слоях, наряду с указанным раствором, обнаруживается α -Fe и δ -VN, количество которых быстро нарастает. Конечный продукт является двухфазным (α -Fe + δ -VN).

Температура горения (T_r) при азотировании FeV-сплавов была определена с помощью вольфрам-ренийевых термопар BP20-BP5. Максимальные зафиксированные T_r для различных сплавов были следующими: для ФВд40 1420 – 1490 °С, для ФВд50 1480 – 1560 °С, для ФВд60 1630 – 1830 °С, для ФВд80 1780 – 2060 °С.

Для промышленного использования были разработаны два типа СВС-нитрида феррованадия марки FERVANIT: плавный (ФВ45Н9) и спеченный (ФВ65Н13). Первый предназначен для кускового легирования сталей в ковше (рис. 4). Второй – в качестве наполнителя порошковой проволоки для корректировки содержания азота перед разливкой. В табл. 3 приведены основные характеристики сплава FERVANIT. Здесь же для сравнения представлены данные для зарубежного сплава типа NITROVAN. Нитрид феррованадия марки ФВ45Н9 был использован при выплавке различных марок высокопрочных низколегированных сталей, а также рельсовой и быстрорежущей стали. Степень усвоения азота составила 86 – 98 %, ванадия – более 95 %.



Рис. 4. Промышленные образцы нитрида феррованадия FERVANIT® марки ФВ45Н9

Fig. 4. Industrial samples of ferrovanadium nitride FERVANIT® of grade FeV45N9

СВ-СИНТЕЗ АЗОТИРОВАННОГО ФЕРРОХРОМА

При выплавке коррозионностойких и других марок хромистых сталей применяют низкоуглеродистый азотированный феррохром марки ФХН. При производстве CrNi суперсплавов используют азотированный металлический хром. Для азотирования применялся порошок алюминотермического FeCr, полученный помолотом от-

Таблица 3

Состав и свойства азотсодержащих сплавов ванадия

Table 3. Composition and properties of nitrogen-containing vanadium alloys

Показатель	Сплав типа NITROVAN	Легирующий сплав FERVANIT ТУ 0857-054-21600649-2016 с изменением № 4	
		ФВ45Н9	ФВ65Н13
Содержание, %:			
V	76 – 81	40 – 50	60 – 75
N	10 – 18	7 – 11	11 – 17
C	5 – 10	<0,75	<0,75
O	<1,5	<0,5	<0,5
S	<0,1	<0,05	<0,05
N:V (по массе)	1:5 – 1:6,5	1:4,5 – 1:5,5	1:4,5 – 1:6,5
Фазовый состав	VCN	VN, α -Fe(Mn)	V ₂ N, VN, α -Fe
Плотность, г/см ³	2,5 – 3,0	6,0 – 6,5	4,5 – 5,5
Пористость, %	~50	<5	~40
Размер кусков, мм	33'28'23	10 – 100	10 – 100; 0,1 – 2,5
Количество пыли, %	До 5	Отсутствует	До 5
Прочность, МПа	<10	>100	<10
Температура плавления, °С	>2400	~1450	~1650
Усвоение азота, %	>60	>85	>85
Усвоение ванадия, %	>75	>95	>90

Легирующие материалы на основе нитрида хрома. ТУ 0840-053-21600649-2016 с изменением № 1

Table 4. Alloying materials based on chromium nitride according to technical requirements
ТУ 0840-053-21600649-2016 with change No. 1

Наименование	Марка материала	N	Cr	Al	C	Si	S	P	Fe	O
		не менее		не более						
Хром азотированный электролитический	ЭРХН 15	15	78	0,04	0,02	0,10	0,003	0,005	0,5	0,5
Хром металлический азотированный (нитрид хрома алюмотермический)	ХН 20	15–23	76–82	0,60	0,03	0,35	0,018	0,018	0,7	0,8
	ХН 15	15	78	0,70	0,10	0,50	0,018	0,018	0,7	–
Феррохром азотированный низкоуглеродистый	ФХН 12	9–13	63	0,20	0,03	1,30	0,020	0,025	–	1,0
	ФХН 10	8	60	0,20	0,10	1,50	0,020	0,030	–	–

сего феррохрома марки ФХ003А с содержанием хрома 75,6 %. Такой феррохром начинает плавиться при температуре более 1550 °С. В диапазоне давлений азота от 20 до 100 атм измеренная температура горения составила 1220–1300 °С при $T_{ад} \approx 1680$ °С, следовательно азотирование реализуется в твердофазном режиме. Обнаружено, что при уменьшении дисперсности порошка феррохрома насыщение сплава азотом проходит с большей интенсивностью и поглощает большее количество азота. При укрупнении порошка необходимо использовать специальные приемы для успешной реализации процесса азотирования в режиме горения. Первый прием – подогрев исходной шихты. Другой – нагнетание в зону горения спутного потока реагирующего и/или инертного газа [19]. Однако, как показали проведенные исследования, степень азотирования феррохрома в условиях спутной фильтрации (4,7–7,5 % N) меньше степени его азотирования при естественной фильтрации (8,8–14,2 % N). Причиной этого является отсутствие стадии догорания при принудительном продуве газом. Закалка формирующегося продукта натекающим потоком газа фиксирует в нем то количество азота, которое было поглощено непосредственно в зоне горения.

Металлографический анализ полученных спеков подтвердил отсутствие в них следов плавления. Твердофазный механизм способствует достижению высокой степени азотирования, однако при горении феррохрома не удается достичь максимального значения степени азотирования. Для исходного сплава, содержащего 75,6 % Cr, предельная концентрация азота составляет около 16,8 % N, а достигнутая – 13,0 % N (степень азотирования ~77 %). Основными фазами в азотированных лигатурах, также как и в продуктах печного синтеза, являются CrN, Cr₂N, (CrFe)₂N и Fe. Для промышленного использования в сталеплавильном производстве разработаны пять марок лигатур на основе нитрида хрома (табл. 4).

На рис. 5 представлен азотированный феррохром марки ФХН10 в измельченном виде, готовый к при-

менению. Новые лигатуры на основе нитрида хрома использованы на предприятиях России и за рубежом при производстве различных марок сталей. Выплавлены стали X18AG12, 35X2AF, ЭП 222 (07X21Г7АН5), ЭИ 878 (12X17Г9АН4), 110Г13ХФАЛ и др., а также хромоникелевый сплав с ~0,5 % N [20, 21]. Металл выплавлялся в электропечах с использованием представленных марок легирующего материала, содержащего от 9,0 до 19,5 % N. Степень усвоения азота составила свыше 90 %.

Выводы

Показана возможность получения азотированных легирующих материалов высокого качества из циклонной пыли и некондиционной мелочи ферросплавов в режиме синтеза горением. Предложен металлургический вариант СВС процесса, основанный на использовании в качестве основного сырья различных металлургических сплавов, включая неустраиваемые



Рис. 5. Фракционированный нитрид феррохрома марки ФХН10

Fig. 5. Fractionated ferrochrome nitride FeChN10

Производство СВС материалов для металлургии в условиях НТПФ «ЭТАЛОН»

Table 5. Production of SHS materials for metallurgy in the conditions of LLC “STPF “Etalon”

Наименование	Нормативный документ	Область применения
Легирующий сплав FERVANIT®	ТУ 0857-054-21600649-2016 с изменением № 4	Рельсовая и высокопрочная конструкционная сталь
Азотированный низкоуглеродистый феррохром/нитрид хрома	ТУ 0840-053-21600649-2016 с изменением № 1	Нержавеющая сталь, изготовление электродов
Легирующий сплав NITRO-FESIL® A	ТУ 0821-056-21600649-2016 с изменением № 2	Электротехническая и конструкционная сталь
Упрочняющие добавки на основе нитрида кремния для огнеупоров	ТУ 1517-059-21600649-2016 с изменением № 1	Огнеупоры для доменного и сталеплавильного производства, цветной металлургии
Азотированный ферросиликомарганец	ТУ 0830-057-21600649-2016	Высокопрочная конструкционная сталь
Композиционные борсодержащие антиоксиданты	ТУ 1517-022-21600649-2008	Углеродсодержащие огнеупоры
Ферротитан с кремнием	ТУ 0868-032-21600649-2011	Высокопрочная конструкционная и трубная сталь
Ферротитан с бором	ТУ 0866-018-21600649-2020	Стали высокой прокаливаемости, высокобористая сталь для атомной промышленности

ные пылевидные отходы производства ферросплавов. На базе разработанной технологии создано крупнотоннажное производство азотированных сплавов ферросилиция, феррованадия, феррохрома и других композиционных материалов (табл. 5) [17]. Новое производство расположено в Магнитогорске на площадях научно-технической производственной фирмы «Эталон» и способно перерабатывать до 5 тыс. т в год циклонной пыли ферросплавов и других дисперсных некондиционных материалов. Синтез горением осуществляют в промышленных реакторах вертикального типа с рабочим объемом 0,15 м³. На участке синтеза расположены 40 реакторов СВС, общая площадь цеха составляет ~3000 м². СВС цех имеет возможность производить до 10 т продукции в сутки для использования в металлургическом и огнеупорном производстве и других отраслях промышленности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
- Павлов С.В., Снитко Ю.П., Плюхин С.Б. Отходы и выбросы при производстве ферросилиция // Электрометаллургия. 2001. № 4. С. 22 – 28.
- Канаев Ю.П., Бондарев А.А., Брыляков В.И. и др. Освоение переплава ферросилициевой мелочи с получением чистых марок ферросилиция и комплексных модификаторов // Сталь. 2000. № 10. С. 67 – 70.
- Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М., Леонтьев Л.И. СВС технология композиционных ферросплавов. Часть I. Металлургический СВС процесс. Синтез нитридов феррованадия и феррохрома // Изв. вуз. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 5. С. 339 – 346.
- Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
- Мержанов А.Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Известия РАН. Серия химическая. 1997. Т. 46. № 1. С. 7 – 31.
- Мизин В.Г., Чирков Н.А., Игнатьев В.С. и др. Ферросплавы: Справочное издание. – М.: Металлургия, 1992. – 415 с.
- Pat. 1461119, GB. Int. Cl. C01B21/06. Method for Treatment of Ferrosilicon Nitride / Iwamoto S., Denki Kagaku Kogyo. Publ. 13.01.1977.
- Lopes A.B. The influence of ferrosilicon nitride on the performance of the modern taphole mud for blast furnace // Refractories Applications and News. 2002. Vol. 7. No. 5. P. 26 – 30.
- Pant P., Dahlmann P., Schlump W., Stein G. A new nitrogen alloying technique – a way to distinctly improve the properties of austenitic steel // Steel Research. 1987. Vol. 58. No. 1. P. 18 – 25.
- Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. Some regularities of α -Si₃N₄ synthesis in a commercial SHS reactor // Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2000. Vol. 9. No. 2. P. 171 – 191.
- Мукасян А.С., Мержанов А.Г., Мартыненко В.М. и др. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте // Физика горения и взрыва. 1986. № 5. С. 43 – 49.
- Boyer S.M., Moulson A.J. A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon // Journal of Materials Science. 1978. Vol. 13. No. 8. P. 1637 – 1646.
- Vlasova M.V., Lavrenko V.A., Dyubova L.Yu. etc. Nitriding of ferrosilicon powders // Journal of Materials Synthesis and Processing. 2001. Vol. 9. No. 3. P. 111 – 117.
- Andrievski R.A. Melting point and dissociation of silicon nitride // Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 1995. Vol. 4. No. 3. P. 237 – 244.
- Messier D.R., Riley F.L., Brook R.J. The α/β silicon nitride phase transformation // Journal of Material Science. 1978. Vol. 13. No. 6. P. 1199 – 1205.
- Shatokhin I.M., Ziatdinov M.Kh., Manashev I.R. etc. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of composite ferroalloys // CIS Iron and Steel Review. 2019. Vol. 18. P. 52 – 57.
- Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М., Леонтьев Л.И. СВС технология композиционных ферросплавов. Часть II. Синтез нитрида

- ферросилиция и борида ферротитана // Изв. вуз. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 7. С. 527 – 534.
19. Зиятдинов М.Х. Горение хрома в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 4. С. 51 – 60.
20. Колокольцев В.М., Вдовин К.Н., Чернов В.П. и др. Исследование механических и эксплуатационных свойств высокомарганцевой стали, легированной азотированным феррохромом // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2016. № 3. С. 46 – 54.

21. Крылов С.А., Макаров А.А., Тонышева О.А., Мосолов А.Н. Исследование влияния качества расходуемого электрода на технологический процесс электрошлакового переплава под давлением высокоазотистых сталей // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ». 2018. № 9 (69). С. 3 – 10.

Поступила в редакцию 10 августа 2020 г.

После доработки 14 августа 2020 г.

Принята к публикации 14 августа 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 8, pp. 591–599.

UTILIZATION OF DISPERSED WASTE OF FERROALLOY PRODUCTION ON THE BASIS OF METALLURGICAL SHS-PROCESS

I.R. Manashev¹, T.O. Gavrilova¹, I.M. Shatokhin¹,
M.Kh. Ziatdinov², L.I. Leont'ev^{3,4,5}

¹LLC “STPF “Etalon”, Magnitogorsk, Chelyabinsk Region, Russia

²National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

³Institute of Metallurgy UB RAS, Ekaterinburg, Russia

⁴National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

⁵Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

Abstract. A review of methods for processing dispersed waste from ferroalloy production was performed. In ferroalloy plants there is a problem of formation and accumulation of cyclone dust (the catch product from crushing – CPC), formed during the grinding and fractionation of ferroalloys. The drawbacks of the known methods for the disposal of such dust are shown. The authors have investigated the possibility of obtaining commercial nitrided ligatures from CPC's and substandard ferroalloy fines using the technology of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). On the basis of the proposed “metallurgical” SHS method, a technology has been developed and the possibility of large-scale production of nitrided ferrosilicon, ferrovanadium, ferrochrome and other materials has been shown, which has demand on the world market. Synthesized SHS materials are superior in quality to nitrided ferroalloys obtained by conventional furnace method, in particular, they have a lower content of oxygen, hydrogen and other impurities, and differ in better physical and mechanical properties: density, porosity, strength, and others. Based on the method of metallurgical SHS, the production of nitrided ferroalloys and composite ligatures with the possibility of processing up to 5000 ton per year of cyclone dust of ferrosilicon and other alloys was established in Russia, Magnitogorsk on the production base of scientific and technical production company LLC “STPF “Etalon”. A new approach to the practical implementation of the SHS method is developed and the possibility of using synthesis products in metallurgy is shown. The main application of these products is the use of alloying additives in smelting of a wide range of steels and alloys: transformer, rail, stainless, high-strength structural, and others. Another popular consumer of composite “metallurgical” SHS materials is the refractory production. Modification of traditional refractories used in smelting of cast iron, steel and non-ferrous metals with new composite SHS materials based on nitrides, borides, carbides and other refractory compounds can significantly increase the service life and reduce the expenses for refractories.

Keywords: utilization of dispersed waste, ferrosilicon cyclone dust, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), ferrochrome, catch product from crushing (CPC), ferrovanadium, metallurgical SHS, nitrided ferroalloys, composite alloying materials.

REFERENCES

1. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. *Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov* [Theory and technology of ferroalloy production]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 784 p. (In Russ.).
2. Pavlov S.V., Snitko Yu.P., Plyukhin S.B. Waste and emissions from the production of ferrosilicon. *Elektrometallurgiya*. 2001, no. 4, pp. 22–28. (In Russ.).
3. Kanaev Yu.P., Bondarev A.A., Brylyakov V.I., Molchanov N.E., Shul'gin Yu.F., Lubyanoi D.A. Mastering remelting of ferrosilicon fines to produce pure grades of ferrosilicon and complex inoculants. *Steel in Translation*. 2000, vol. 30, no. 10, pp. 32–36.
4. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M., Leont'ev L.I. SHS Technology of composition ferroalloys. Part I. Metallurgical SHS process. Synthesis of ferrovanadium and ferrochromium nitrides. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 5, pp. 339–346. (In Russ.).
5. Merzhanov A.G., Mukas'yan A.C. *Tverdoplamennoe gorenienie* [Solid-flame combustion]. Moscow: TORUS PRESS, 2007, 336 p. (In Russ.).
6. Merzhanov A.G. Fundamentals, achievements, and perspectives for development of solid-flame combustion. *Russian Chemical Bulletin*. 1997, vol. 46, no. 1, pp. 1–27.
7. Mizin V.G., Chirkov N.A., Ignat'ev V.S. etc. *Ferrosplavy: Spravochnoe izdanie* [Ferroalloys: Reference book]. Moscow: Metallurgiya, 1992, 415 p. (In Russ.).
8. Iwamoto S., Denki Kagaku Kogyo. *Method for Treatment of Ferrosilicon Nitride*. Patent no. 1461119, GB. Int. Cl. C01B21/06. Publ. 13.01.1977.
9. Lopes A.B. The influence of ferrosilicon nitride on the performance of the modern taphole mud for blast furnace. *Refractories Applications and News*. 2002, vol. 7, no. 5, pp. 26–30.
10. Pant P., Dahlmann P., Schlump W., Stein G. A new nitrogen alloying technique – a way to distinctly improve the properties of austenitic steel. *Steel Research*. 1987, vol. 58, no. 1, pp. 18–25.
11. Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. Some regularities of α - Si_3N_4 synthesis in a commercial SHS reactor. *Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2000, vol. 9, no. 2, pp. 171–191.
12. Mukas'yan A.S., Merzhanov A.G., Martynenko V.M., Borovinskaya I.P., Blinov M.Yu. Mechanism and principles of silicon combustion in nitrogen. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 1986, vol. 22, no. 5, pp. 534–540.
13. Boyer S.M., Moulson A.J. A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon. *Journal of Materials Science*. 1978, vol. 13, no. 8, pp. 1637–1646.
14. Vlasova M.V., Lavrenko V.A., Dyubova L.Yu., Gonzalez-Rodriguez J.G., Kakasey M.G. Nitriding of ferrosilicon powders. *Journal of Materials Synthesis and Processing*. 2001, vol. 9, no. 3, pp. 111–117.
15. Andrievski R.A. Melting point and dissociation of silicon nitride. *Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 1995, vol. 4, no. 3, pp. 237–244.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-8-591-599

16. Messier D.R., Riley F.L., Brook R.J. The α/β silicon nitride phase transformation. *Journal of Material Science*. 1978, vol. 13, no. 6, pp. 1199–1205.
17. Shatokhin I.M., Ziatdinov M.Kh., Manashev I.R. etc. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of composite ferroalloys. *CIS Iron and Steel Review*. 2019, vol. 18, pp. 52–57.
18. Ziatdinov M.Kh., Shatokhin I.M., Leont'ev L.I. SHS Technology of composite ferroalloys. Part II. Synthesis of ferrosilicon nitride and ferrotitanium boride. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2018. vol. 61, no. 7, pp. 527–534. (In Russ.).
19. Ziatdinov M.Kh. Chromium combustion in a nitrogen coflow. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2016, vol. 52, no. 4, pp. 418–426.
20. Kolokol'tsev V.M., Vdovin K.N., Chernov V.P. etc. Investigation of mechanical and operational properties of high-manganese steel alloyed with nitrided ferrochrome. *Vestnik MGTU im. G.I. Nosova*. 2016, no. 3, pp. 46–54. (In Russ.).
21. Krylov S.A., Makarov A.A., Tonysheva O.A., Mosolov A.N. Influence of consumable electrode quality on technological process of electros slag remelting under pressure of high-nitrogen steels. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal "Trudy VIAM"*. 2018, no. 9 (69), pp. 3–10. (In Russ.).

Acknowledgements. The authors are thankful to V.A. Bigeev, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Nosov Moscow State Technical University for help in carrying out the work and preparing the publication.

Information about the authors:

I.R. Manashev, Cand. Sci. (Eng.), Deputy Development Director of composite materials production (mir@ntpf-etalon.ru)
T.O. Gavrilova, Cand. Sci. (Eng.), Deputy General Director
I.M. Shatokhin, Dr. Sci. (Eng.), General Director
M.Kh. Ziatdinov, Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher
L.I. Leont'ev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher

Received August 10, 2020
 Revised August 14, 2020
 Accepted August 14, 2020